

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-246383
(P2002-246383A)

(43) 公開日 平成14年8月30日 (2002.8.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C 5 F 0 3 3
21/3205		21/90	S 5 F 0 5 8
21/768			Q
			V
		21/88	K
		審査請求 有	請求項の数20 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-366937(P2001-366937)
(22) 出願日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)
(31) 優先権主張番号 特願2000-382493(P2000-382493)
(32) 優先日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目1番1号
(71) 出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72) 発明者 中田 鎌平
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(74) 代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜の形成方法および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低い誘電率と高いクラック耐性とを備えた、有機シリコン酸化膜からなる絶縁膜を塗布法により形成する方法を提供する。

【解決手段】 メチルポリシロキサンを主成分とし重量平均分子量が10倍以上異なる第1および第2のポリマーを溶媒に溶解して薬液を調製する工程と、半導体基板上に、前記薬液を塗布して塗膜を形成する工程と、前記塗膜に熱処理を施すことにより、前記第1および第2のポリマーを熱重合させて有機シリコン酸化膜を形成する工程とを具備する方法である。前記第1のポリマーの重量平均分子量は、前記第2のポリマーの重量平均分子量の100倍以上であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メチルポリシロキサンを主成分とし重量平均分子量が10倍以上異なる第1および第2のポリマーを溶媒に溶解して薬液を調製する工程と、半導体基板上に、前記薬液を塗布して塗膜を形成する工程と、

前記塗膜に熱処理を施すことにより、前記第1および第2のポリマーを熱重合させて有機シリコン酸化膜を形成する工程とを具備する絶縁膜の形成方法。

【請求項2】 前記第1のポリマーの重量平均分子量は、前記第2のポリマーの重量平均分子量の100倍以上であることを特徴とする請求項1に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項3】 前記第1のポリマーの重量平均分子量は100万以上であり、前記第2のポリマーの重量平均分子量は1万以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項4】 前記第1のポリマーと前記第2のポリマーとの配合比は、重量比で10/90～90/10である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項5】 前記第1のポリマーと前記第2のポリマーとの配合比は、重量比で20/80～80/20である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項6】 前記薬液はメチルポリシロキサンを主成分とする第3のポリマーをさらに含有し、前記第3のポリマーの重量平均分子量は、前記第1のポリマーの重量平均分子量より小さく、かつ前記第2のポリマーの重量平均分子量より大きく、前記有機シリコン酸化膜は、前記第1、第2および第3のポリマーを熱重合させて形成されることを特徴とする請求項2に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項7】 前記第3のポリマーの重量平均分子量は、前記第1のポリマーの重量平均分子量の1/10以下かつ前記第2のポリマーの重量平均分子量の10倍以上であることを特徴とする請求項6に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項8】 前記第3のポリマーの含有量は、前記第1、第2および第3のポリマーの合計量中、5重量%以上80重量%以下であることを特徴とする請求項6または7に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項9】 前記熱処理は、400℃以下で行なわれる請求項1ないし8のいずれか1項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項10】 前記熱処理は、窒素雰囲気中で行なわれる請求項1ないし9のいずれか1項に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項11】 メチルポリシロキサンを主成分とし重量平均分子量が10倍以上異なる第1および第2のポリ

マーを溶媒に溶解して薬液を調製する工程と、

素子が形成された半導体基板上に、前記薬液を塗布して塗膜を形成する工程と、

前記塗膜に熱処理を施すことにより、前記第1および第2のポリマーを熱重合させて、有機シリコン酸化膜からなる層間絶縁膜を形成する工程と、

前記層間絶縁膜上に配線を形成する工程とを具備する半導体装置の製造方法。

【請求項12】 前記第1のポリマーの重量平均分子量は、前記第2のポリマーの重量平均分子量の100倍以上であることを特徴とする請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項13】 前記第1のポリマーの重量平均分子量は100万以上であり、前記第2のポリマーの重量平均分子量は1万以下であることを特徴とする請求項11または12に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項14】 前記第1のポリマーと前記第2のポリマーとの配合比は、重量比で10/90～90/10である請求項11ないし13のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記第1のポリマーと前記第2のポリマーとの配合比は、重量比で20/80～80/20である請求項11ないし14のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記薬液はメチルポリシロキサンを主成分とする第3のポリマーをさらに含有し、前記第3のポリマーの重量平均分子量は、前記第1のポリマーの重量平均分子量より小さく、かつ前記第2のポリマーの重量平均分子量より大きく、前記有機シリコン酸化膜は、前記第1、第2および第3のポリマーを熱重合させて形成されることを特徴とする請求項12に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 前記第3のポリマーの重量平均分子量は、前記第1のポリマーの重量平均分子量の1/10以下かつ前記第2のポリマーの重量平均分子量の10倍以上であることを特徴とする請求項16に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項18】 前記第3のポリマーの含有量は、前記第1、第2および第3のポリマーの合計量中、5重量%以上80重量%以下であることを特徴とする請求項16または17項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項19】 前記熱処理は、400℃以下で行なわれる請求項11ないし18のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項20】 前記熱処理は、窒素雰囲気中で行なわれる請求項11ないし19のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁膜の形成方法

に係り、特に低誘電率の絶縁膜を塗布法により形成する方法に関する。また本発明は、この絶縁膜を層間絶縁膜として用いる半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子における配線抵抗や配線容量は、配線寸法の微細化によって増加の一途をたどっており、デバイスの動作周波数や消費電力に大きな影響を与えるようになりつつある。そこで、配線容量を低減してデバイス的高速化を実現するために、塗布法により形成された有機シリコン酸化膜や有機膜を、層間絶縁膜として用いることが盛んに検討されている。こうした有機膜は、従来から用いられているプラズマCVD法で形成したシリコン酸化膜($p-SiO_2$; $k=4.1$)やフッ素含有シリコン酸化膜(FSG; $k=3.3\sim3.8$)より誘電率が低い点では有利である。しかしながら、いずれの材料も、従来から用いられている $p-SiO_2$ やFSGと比較すると一長一短あり、LSIの層間絶縁膜へ適用するには種々の課題が存在している。

【0003】有機シリコン酸化膜は、通常、次のような手法により形成される。まず、分子量1000~10000程度の比較的低分子量のポリマーを含有する有機溶剤溶液(ワニス)を基板上に塗布し、乾燥させて有機溶剤を除去する。その後、ポリマーを熱により重合させて、有機シリコン酸化膜を形成する。こうして得られる膜はクラック耐性が低く、単層膜でLSIの層間絶縁膜へ適用することは難しかった。例えば、ポリメチルシロセスキオキサン(MSQ)膜の比誘電率は2.5~3.0と低く、高性能の高速半導体装置への適用が期待されている。しかしながら、MSQ膜の弾性率は4GPaであり、従来のCVDシリコン酸化膜の70GPaと比較して著しく小さい。そのため、高性能の半導体装置に用いられる5層以上の多層配線構造の層間絶縁膜として、広い領域に適用するのは非常に困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、低い誘電率と高いクラック耐性とを備えた、有機シリコン酸化膜からなる絶縁膜を塗布法により形成する方法を提供することを目的とする。

【0005】また本発明は、配線容量および消費電力が低く、高速で動作可能な半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、メチルポリシロキサンを主成分とし重量平均分子量が10倍以上異なる第1および第2のポリマーを溶媒に溶解して薬液を調製する工程と、半導体基板上に、前記薬液を塗布して塗膜を形成する工程と、前記塗膜に熱処理を施すことにより、前記第1および第2のポリマーを熱重合させて有機シリコン酸化膜を形成する

工程とを具備する絶縁膜の形成方法を提供する。

【0007】また本発明は、メチルポリシロキサンを主成分とし重量平均分子量が10倍以上異なる第1および第2のポリマーを溶媒に溶解して薬液を調製する工程と、素子が形成された半導体基板上に、前記薬液を塗布して塗膜を形成する工程と、前記塗膜に熱処理を施すことにより、前記第1および第2のポリマーを熱重合させて、有機シリコン酸化膜からなる層間絶縁膜を形成する工程と、前記層間絶縁膜上に配線を形成する工程とを具備する半導体装置の製造方法を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0009】本発明者らは、重量平均分子量10,000程度のメチルポリシロキサンを用いて形成された従来の有機シリコン酸化膜について鋭意検討した結果、このような有機シリコン酸化膜における誘電率の上昇は、次のような現象に起因することを見出した。すなわち、分子量10,000程度の比較的低分子量のメチルポリシロキサンが単独で重合した後は、図1の模式図に示されるように、有機シリコン膜中に多量の-OH基が残留している。膜中に残留した-OH基は、架橋欠陥として作用して有機シリコン酸化膜のクラック耐性の低下、-OH基に水が吸着することによる誘電率の上昇という特性の低下を引き起こしていたと考えられる。

【0010】分子量10,000のメチルポリシロキサンから形成された有機シリコン酸化膜のNMRスペクトルを観察したところ、図2に示されるように-OHのピークが観察された。

【0011】こうした知見に基づいて、さらに鋭意検討した結果、本発明者らは、熱重合後の有機シリコン酸化膜における残留-OH基を低減して H_2O の発生を抑制することが、誘電率の低下の抑制に有効であることを見出した。その結果、高分子量のメチルポリシロキサンと低分子量のメチルポリシロキサンとを混合して用いることによって、低い誘電率と高いクラック耐性とを備え、単層でLSIの層間絶縁膜として作用し得る有機シリコン酸化膜を塗布法により形成可能であることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

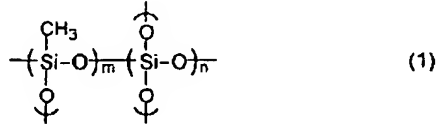
【0012】上述したような特性を有する有機シリコン酸化膜を形成するために、メチルポリシロキサンを主成分とし重量平均分子量が10倍以上異なる第1および第2のポリマーの混合物が用いられる。第1のポリマーの重量平均分子量は、第2のポリマーの重量平均分子量の100倍以上であることが好ましく、さらには、第1のポリマーの重量平均分子量100万以上であって、第2のポリマーの重量平均分子量は1万以下であることがより好ましい。高分子量の第1のポリマーは、得られる有機シリコン酸化膜のクラック耐性、縮合度および低温硬化性の向上に寄与する。一方、低分子量の第2のポリマ

一は、得られる有機シリコン酸化膜の強度および O_2 、 RIE 耐性の向上に寄与する。

【0013】メチルポリシロキサンを主成分とする第1および第2のポリマーとしては、例えば下記一般式(1)で表わされる化合物を用いることができる。

【0014】

【化1】



【0015】(上記一般式(1)中、 m および n は重合度を表わす整数であり、化合物中における CH_3 と Si との比(CH_3/Si)は、0.3以上1.0以下である。)第1のポリマーおよび第2のポリマーとして、それぞれ分子量150万および分子量2,000のものを混合して用い、有機シリコン酸化膜を形成した場合、熱重合後には、図3の模式図に示されるように、高分子量の第1のポリマーが骨格を形成し、その隙間を低分子量の第2のポリマーが埋めるように存在する。分子量の異なる2種類のポリマーを配合したこと起因して、残留 $-OH$ 基は従来の有機シリコン酸化膜の場合より少なくなる。

【0016】ここで図4に、重量平均分子量150万の第1のポリマーと、重量平均分子量2,000の第2のポリマーとの30/70ブレンド(重量換算)を含有する薬液を用いて形成された有機シリコン酸化膜のNMRスペクトルを示す。このように、 $-OH$ 基のピークは認められないことが確認された。

【0017】高分子量の第1のポリマーおよび低分子量の第2のポリマーの重量平均分子量は、基本的には、上述したような範囲であれば所望される効果を得ることができる。しかしながら、第1のポリマーの分子量が大きすぎる場合には、溶液の調製が難しく、基板上に塗布することが困難となる。したがって、第1のポリマーの重量平均分子量は、溶液の調製が容易な範囲内で最大の値、具体的には300万程度までにとどめることが望まれる。より好ましくは、第1のポリマーの重量平均分子量は100万~200万程度である。

【0018】一方、低分子量の第2のポリマーは、上述したような高分子量の第1のポリマーが熱重合して構成された骨格の隙間を埋めるために、重合体として存在し得る範囲で可能な限り低分子量であることが望まれる。具体的には、第2のポリマーの分子量は、1,000~1万であることがより好ましい。

【0019】第1のポリマーと第2のポリマーとの配合比(第1のポリマーの重量/第2のポリマーの重量)は、10/90~90/10の範囲内であることが、得られる有機シリコン酸化膜のクラック耐性の向上を図る

ために好ましい。また、誘電率の観点から、前述の配合比は20/80~80/20の範囲内であることが望まれる。

【0020】上述したような高分子量の第1のポリマーおよび低分子量の第2のポリマーは、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、およびエステル系溶媒などの有機溶媒に溶解して薬液(ワニス)が調製される。具体的には、有機溶媒としては、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、およびシクロヘキサン等を用いることができる。なお、薬液中には、触媒成分としての Ti や Zr 等が1wt%以下程度、含有されていてもよい。こうした薬液には、さらに界面活性剤などの成分を添加してもよい。界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素系界面活性剤などを挙げることができる。

【0021】こうして調製された薬液は、例えばスピンコート法、ディッピング法、ローラーブレード法などにより、半導体基板上に塗布して塗膜を形成する。半導体基板には、素子や下層配線が予め形成されていてもよい。その後、ホットプレート、オープン、ファーンネスなどにより、例えば80℃で1分、200℃で1分熱処理して溶媒を揮発させる。加熱は、アルゴン雰囲気、真空下、酸素をコントロールした減圧下などで行なうことができる。

【0022】次いで、380℃、 N_2 中(O_2 濃度500ppm以下)で20分程度の熱処理を施すことによって、低誘電率の有機シリコン酸化膜を形成することが可能である。有機シリコン酸化膜の形成に当たって、従来は420℃で30分程度の熱処理が必要であったが、分子量の異なる特定の2種類のポリマーを含有した薬液を用いることによって、より低温かつ短時間の熱処理が可能となり、プロセス生産性も向上させることができる。

【0023】重量平均分子量の異なる第1および第2のポリマーを用いて形成された絶縁膜は、低誘電率ゆえに多層配線の層間絶縁膜として最適である。したがって、上述したように形成された有機シリコン酸化膜を層間絶縁膜として用い、常法にしたがってバリアメタル層およびCuダマシン配線等を形成することによって、配線容量および消費電力が低く、高速で動作可能な半導体装置が製造される。

【0024】上述したように第1および第2の2種類のポリマーを含有する薬液を用いることによって、形成される絶縁膜の機械的強度は2倍以上となり、9GPa程度の弾性率を確保することができる。このため、機械的強度の向上の点では非常に効果的であるものの、第1および第2のポリマーの組み合わせによっては、絶縁膜中に膜質の微細な分布が生じることがある。こうした分布

は、第1のポリマーの大きさと同程度（約数100Å）の周期で存在する。

【0025】この分布に起因した膜質のムラのために、有機シリコン酸化膜に配線溝やビアホールを形成するドライエッチング工程の際、特に有機シリコン酸化膜中の炭素濃度が例えば15wt%以上の高濃度である場合には、エッチング装置や条件によっては、配線溝やビアホールの側壁部に凹凸が生じることがある。これは、エッチングが所定の深さまで削れなくなってしまう、いわゆるエッチストップ現象を抑えるために、通常ではドライエッチング中に配線溝やビアホールの側壁に保護層として形成されるポリマーが堆積するのを抑制する必要があるためである。また、一般的にCMP工程においては、化学的な反応による研磨と物理的な研磨とが併用される。特にCMPの際の薬液中にシリコン酸化膜を溶解させる、例えばフッ酸系の薬液を多く含む化学的な研磨の割合を高めた条件を利用した場合にも、ドライエッチングの場合と同様に有機シリコン酸化膜表面に凹凸が生じることがある。

【0026】特に、埋め込み配線を形成する場合には、配線溝やビアホールの側壁部分に凹凸が生じると、Cu配線の形成に必要なバリアメタル層を均一な膜厚で形成することが困難になる。場合によっては、配線溝等の側壁にバリアメタル層が形成されない領域が生じ、その結果、配線間リーク等のバリア特性に起因した不良が発生するおそれが生じる。

【0027】こうした現象は、第1のおよび第2のポリマーのいずれとも異なる重量平均分子量を有する第3のポリマーを、薬液中にさらに配合することによって回避することができる。第3のポリマーは、メチルポリシロキサンを主成分とする化合物であって、その重量平均分子量は、第1のポリマーより小さく、かつ第2のポリマーより大きい。第3のポリマーの重量平均分子量は、第1のポリマーの分子量の1/10以下であるとともに、第2のポリマーの分子量の10倍以上であることがより好ましい。例えば、上述した一般式(1)で表わされる化合物であって、こうした分子量の条件を満たす化合物を、第3のポリマーとして用いることができる。

【0028】第1のポリマーの分子量よりも小さく、かつ第2のポリマーの分子量よりも大きな分子量を有しているため、第3のポリマーは、得られる有機シリコン膜の均一性の向上に寄与する。第1および第2のポリマーに加えて第3のポリマーをさらに含有する薬液を用いて形成された絶縁膜においては、分子量の異なるこれらのポリマーがより緻密な配列で充填される。このため、第1のポリマーの大きさと同程度の周期で絶縁膜中にムラが生じた場合であっても、第3のポリマーによってこのムラは埋められるので、膜質の分布が生じにくくなる。

【0029】こうした絶縁膜においては、ドライエッチングやCMP工程を経ても、配線溝側壁やビアホール

側壁などの表面に凹凸が生じることはない。ドライエッチング工程に引き続いて行なわれる後処理のような各種のウェット処理（薬液処理）を経ても、配線溝側壁等の絶縁膜の表面は平滑に保たれる。凹凸のない平滑な表面を有しているため、均一な膜厚でバリアメタル層を形成することができる。引き続いた工程でバリアメタル層の上にCu配線を形成した場合には、このCu配線間のリーク不良の発生は回避され、良好な特性を有する配線を形成することが可能となる。

10 【0030】また、膜質の分布が均一であることに起因して、ドライ処理におけるFなどのエッチングガスの絶縁膜中への侵入深さが浅く、各種のウェット処理（薬液処理）時の薬液の膜中への侵入深さも浅い。このため、熱処理工程を経ても、脱ガス等の不都合が生じるおそれは低減される。

【0031】しかも、分子量の異なる第3のポリマーを含有することによって、得られる絶縁膜の機械的強度はさらに高められる。したがって、CMP工程中における絶縁膜へのスクラッチ（傷）の発生頻度が極めて低減され、熱処理を施しても膜中にガスがたまったり、亀裂が広がることはない。また、分子量の異なる3種類のポリマーを含有する薬液を用いることによって、一工程の塗布で1.0μm以上の膜厚を有する絶縁膜を形成することができ、重ねて塗布した場合には、1.5μm以上の厚い膜を形成することが可能となる。膜厚1.0μm以上の絶縁膜は、グローバル配線（最上層配線）のための層間絶縁膜に好適に適用することができる。さらに、金属配線形成後の焼成工程において配線材料の金属が膨張したところで、高い機械的強度を有しているゆえに絶縁膜中でのクラックの発生は低減される。

30 【0032】第3のポリマーの効果を充分に得るためには、その含有量は第1、第2および第3のポリマーの合計量中、5重量%以上80重量%以下とすることが望まれる。

【0033】上述したように分子量の異なる第3のポリマーをさらに配合することによって、形成される絶縁膜の膜質が均一となるのみならず、機械的強度がさらに高められるといった効果も得られる。

40 【0034】以下、図面を参照して本発明の実施例をさらに詳細に説明する。

【0035】（実施例1）図5に示すように、Si基板11上に有機シリコン酸化膜12を形成した。

【0036】有機シリコン酸化膜の形成に当たっては、まず、高分子量の第1のポリマーとして重量平均分子量100万のメチルポリシロキサンを用い、低分子量の第2のポリマーとしては重量平均分子量1万のメチルポリシロキサンを用いて、任意の配合比で溶媒としてのプロピレングリコールモノエチルエーテルに溶解して薬液を調製した。用いたポリマーは、いずれも一般式(1)で表わされる化合物であり、 $\text{CH}_3/\text{Si} = 0.72$ であ

る。

【0037】得られた葉液を、コーターを用いて塗布した後、80℃で1分、200℃で1分、さらに380℃で20分（N₂雰囲気、酸素濃度500ppm以下）熱処理することにより、有機シリコン酸化膜12を形成した。

【0038】ポリマーの濃度および塗布時の回転数を変化させることにより、任意の膜厚の有機シリコン酸化膜12をSi基板11上に形成した。

【0039】得られた種々の有機シリコン酸化膜12について、クラック耐性およびO₂プラズマ処理による変質層の厚さを調べた。クラック耐性は、膜厚の異なる種々の有機シリコン酸化膜12を大気中に1日放置した後、斜光法により表面に生じたクラックの有無を調べて、クラックが生じていない最大の膜厚で表わした。また、O₂プラズマによる変質層厚さは、形成された有機シリコン酸化膜12をO₂プラズマ雰囲気中に1分間曝して表面を変質させた後、1wt%のフッ酸溶液に溶解した膜厚とした。変質層厚さは、プラズマ処理条件に大きく依存するが、本実施例では、変質層を薄くできるO₂ガスによる反応性イオンエッチング（RIE）を用いた。

【0040】用いたポリマーの配合比（重量比）と、得られた有機シリコン酸化膜のクラック耐性、プラズマ処理による変質層厚さとの関係を図6のグラフに示す。

【0041】図6のグラフ中、aはクラック耐性を表わし、bは変質層厚さを表わしている。高分子ポリマー／低分子ポリマーの配合比（重量比）が、10／90～90／10の範囲内であれば、3μmというクラック耐性が得られる。さらに、配合比が0／100～80／20の範囲内であれば、変質層の厚さを100Å以下に抑えることができる。なお、層間絶縁膜として作用するための有機シリコン酸化膜においては、クラック耐性は高いほどよく、変質層厚さは100Å以下であることが要求される。

【0042】高分子量のポリマーのみを用いた場合には、500Åという厚さの変質層が形成されている。これは、得られる有機シリコン酸化膜が均質でなく、O₂プラズマに曝された際に、有機シリコン酸化膜中にラジカルが侵入してCH₃基と反応し、変質層が形成されたものと考えられる。

【0043】本実施例のように、高分子量のポリマーと低分子量のポリマーとを混合して用いることによって、膜が均質化されてラジカルの侵入が防止され、変質層を薄くできると考えられる。しかも、有機シリコン酸化膜のクラック耐性は、ポリマーを混合することで、高分子量および低分子量のいずれかのポリマー単独の場合より向上していることがわかる。

4）（実施例2）本実施例においては、第1および第2のポリマーの配合比（重量比）を変えて有機シ

リコン酸化膜からなる層間絶縁膜を形成し、さらにCuダマシン配線を形成して半導体装置を製造した。その際、O₂プラズマによる有機シリコン酸化膜の誘電率の変化を調べた。

【0045】図7に、本実施例の半導体装置の製造方法の一例を表わす工程断面図を示す。

【0046】まず、図7（a）に示すように、素子（図示せず）が形成されたSi基板21上に、有機シリコン酸化膜からなる層間絶縁膜22を形成した。有機シリコン酸化膜の形成に当たっては、まず、高分子量の第1のポリマーとして重量平均分子量100万のメチルポリシロキサンを用い、一方、低分子量の第2のポリマーとしては重量平均分子量1万のメチルポリシロキサンを用いて、任意の配合比で溶媒としてのシクロヘキサノンに溶解して葉液を調製した。ここで用いたポリマーは、いずれも一般式（1）で表わされる化合物であり、CH₃/Si=0.72である。

【0047】得られた葉液を、コーターを用いてSi基板21上に塗布した後、400℃、N₂中（O₂濃度500ppm以下）でキュアすることにより、厚さ1μmの有機シリコン酸化膜からなる層間絶縁膜22を形成した。

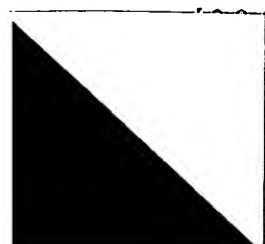
【0048】得られた層間絶縁膜22上に、反射防止膜（ARL）（図示せず）およびレジスト膜（図示せず）を形成し、パターン露光および現像処理を施して、エッチングマスク23としての反射防止膜パターンおよびレジストパターンを形成した。このエッチングマスク23を用いてRIEにより層間絶縁膜22を加工し、図7（b）に示すような構造を形成した。

【0049】さらに、O₂を用いたRIEによりエッチングマスク23として用いた反射防止膜パターンおよびレジストパターンを除去することによって、図7（c）に示すような配線用の溝が層間絶縁膜22に形成される。このとき、O₂プラズマに曝された層間絶縁膜22の表面および溝の周囲には、変質層24が形成されている。

【0050】層間絶縁膜22に形成された溝にスパッタ法およびめっき法により、Ta-NおよびCuを堆積した後、溝以外の領域に堆積されたTa-N、CuをCMPを用いて除去することによって、図7（d）に示すようにCuダマシン配線25を形成した。

【0051】第1および第2のポリマーの配合比（重量比）を変えた以外は前述と同様にして、種々の有機シリコン酸化膜を層間絶縁膜22として形成し、その上に同様にCuダマシン配線25を形成した。

【0052】上述したような方法により埋め込んだCu配線間の容量を、25℃と120℃とで測定することにより、変質層形成による層間絶縁膜の誘電率上昇の影響について調べた。ポリマーの配合比（重量比）と誘電率変化との関係を、それぞれの温度について図8のグラフ



に示す。

【0053】図8のグラフ中、cは25℃の場合の結果を表わし、dは120℃の場合の結果を表わしている。高分子量のポリマー重量比が20～80の場合、誘電率は25℃で2.9、120℃で2.8であり、その差は小さい。しかしながら、高分子量ポリマー重量比が90を越えると、25℃での誘電率が急激に上昇して、25℃と120℃とでの誘電率の差が非常に大きくなることがわかる。この25℃での誘電率の上昇は、図6に示した変質層厚さに対応しており、変質層への水の吸着によるものと考えられる。すなわち、O₂プラズマ処理により有機成分が欠如した変質層は、疎水性から親水性へ変化して大気中の水が吸着することによって誘電率が上昇したと考えられる。また、120℃では吸着した水が脱離して誘電率が低下したと考えられる。

【0054】本実施例の結果から、重量平均分子量100万以上のメチルポリシロキサンと、重量平均分子量1万以下のメチルポリシロキサンとを混合することにより、プラズマ耐性とクラック耐性とを同時に満足して、低誘電率の層間絶縁膜を形成できることが確認された。

【0055】すなわち、実施例1で述べたクラック耐性の向上の観点から、配合比10/90～90/10の範囲が好ましく、温度にかかわらず低い誘電率を確保するためには、高分子量の第1のポリマーと低分子量の第2のポリマーとの配合比（重量比）は、20/80～80/20であることが特に好ましいことが、図8のグラフからわかる。

【0056】なお、本実施例では、第1および第2のポリマーとして、それぞれ分子量100万および1万のポリマーを用いたが、第1および第2のポリマーとして分子量200万および分子量1000のポリマーを用いた場合も、同様にプラズマ耐性およびクラック耐性の向上が確認された。

【0057】本実施例の方法により形成された層間絶縁膜は、比誘電率が2.8程度と低誘電率であるので、この層間絶縁膜を具備する半導体装置は、配線容量および消費電力が低減されることが容易に推測される。

【0058】（実施例3）第1のポリマーとして重量平均分子量200万のメチルポリシロキサン、第2のポリマーとして重量平均分子量2000のメチルポリシロキサン、および第3のポリマーとして重量平均分子量2万のメチルポリシロキサンを、溶媒としてのシクロヘキサノンに溶解して薬液を調製した。第1、第2および第3のポリマーの配合比は、重量で30/20/50とした。ここで用いたポリマーは、いずれも前述の一般式(1)で表わされる化合物であり、CH₃/Si=0.72である。

【0059】得られた薬液を用いた以外は、前述の実施例2と同様の手法により、埋め込み銅配線が形成されたシリコン基板上に有機シリコン酸化膜からなる層間絶縁

膜を形成した。

【0060】こうして形成された層間絶縁膜においては、膜質のムラは確認されず、均一な絶縁膜が形成された。これは、重量平均分子量の異なる3種類のポリマーを原料として用いることによって、より緻密な配列で原料粒子が充填されて、膜質の分布が生じにくくなったためと考えられる。また、緻密性の向上に起因して機械的強度のさらなる増加も認められ、得られた絶縁膜の弾性率は10GPaであった。

10 【0061】次いで、層間絶縁膜に配線溝およびビアホールをドライエッチングにより形成し、スパッタ法によりバリアメタルとしてのTaを全面に堆積して、図9に示すような構造を得た。

【0062】図9に示すように、シリコン基板31上には、銅配線33が埋め込まれた低誘電率層間絶縁膜32が配置され、さらに、その上に低誘電率層間絶縁膜32が形成されている。上層の層間絶縁膜には、埋め込み銅配線33に達して配線溝およびビアホール34が設けられ、全面にバリアメタル層35が形成されている。

20 【0063】ここで、配線溝の側壁の領域Aの拡大図を図10に示す。図10に示されるように、層間絶縁膜32の膜質が均一であることに起因して配線溝34の側壁には凹部が全く生じず、バリアメタル層35が均一な膜厚で形成されていることが確認された。

【0064】引き続き、バリアメタル層35の上にCu配線（図示せず）を形成して、半導体装置を製造した。その結果、Cuのリーク不良は何等確認されず、良好な特性を有する配線を形成することができた。

30 【0065】以上の例では、重量平均分子量の異なる3種類の分子量のポリマーを含有する原料を用いた場合について説明したが、第1ないし第3のポリマーのいずれとも重量平均分子量の異なるポリマーを、さらに配合してもよい。重量平均分子量の異なる4種類以上のポリマーを混合した薬液を用いて層間絶縁膜を形成した場合も、前述と同様の効果が得られた。

【0066】参考のために、上述と同様の第1および第2のポリマーを30/70の配合比で混合して用いる以外は、前述と同様の手法により、埋め込み銅配線が形成されたシリコン基板上に有機シリコン酸化膜からなる層間絶縁膜を形成した。さらに、ドライエッチングを行なって配線溝およびビアホールを形成したところ、加工後の層間絶縁膜の表面には100Å程度の周期で凹凸が確認された。これは、複数の高分子量の第1のポリマーによって隙間が構成され、こうした隙間の中には低分子量の第2のポリマーで十分に満たされない箇所が生じてしまうことが原因であると考えられる。

【0067】次いで、前述と同様の手法により、層間絶縁膜の全面にバリアメタル層を形成して、図9に示したものと同様の構造を得た。

50 【0068】バリアメタル層が形成された配線溝の側壁

の構造の拡大図を、図11に示す。図11に示すように、膜質が不均一であることに起因してドライエッチング後の層間絶縁膜32の側面に凹部36が生じ、凹部36にはバリア金属層35が形成されない。この領域は、引き続いてバリア金属層35上に形成されるCu配線のリーク不良の原因となる。

【0069】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、低い誘電率と高いクラック耐性とを備えた、有機シリコン酸化膜からなる絶縁膜を塗布法により形成する方法が提供される。また本発明によれば、配線容量および消費電力が低く、高速で動作可能な半導体装置の製造方法が提供される。

【0070】本発明は、多層配線構造の製造に極めて有効に用いられ、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の有機シリコン酸化膜における誘電率の低下のメカニズムを説明する模式図。

【図2】従来の有機シリコン酸化膜のNMRスペクトル図。

【図3】本発明の一実施例の方法により形成される有機シリコン酸化膜における熱重合のメカニズムを説明する模式図。

【図4】本発明の一実施例の方法により形成された有機シリコン酸化膜のNMRスペクトル図。

【図5】実施例1にかかる絶縁膜の形成方法を説明する*

*断面図。

【図6】高分子ポリマー／低分子ポリマーの配合比（重量比）と変質層厚さおよびクラック膜厚との関係を表わすグラフ図。

【図7】実施例2にかかる半導体装置の製造方法の一例を表わす工程断面図。

【図8】高分子ポリマー／低分子ポリマーの配合比（重量比）と誘電率との関係を表わすグラフ図。

【図9】配線溝形成時における側壁の構造を表わす概略図。

【図10】配線溝の側壁の構造を表わす拡大図。

【図11】配線溝の側壁の構造を表わす拡大図。

【符号の説明】

11…シリコン基板

12…有機シリコン酸化膜

21…シリコン基板

22…有機シリコン酸化膜からなる層間絶縁膜

23…エッチングマスク

24…変質層

25…Cuダマシンプ配線

31…シリコン基板

32…低誘電率層間絶縁膜

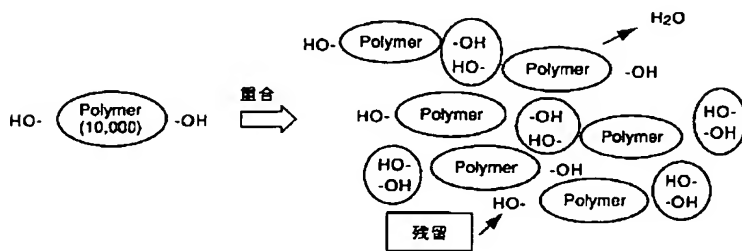
33…埋め込み銅配線

34…配線溝

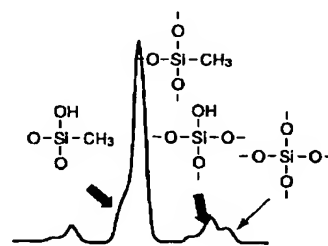
35…バリア金属層

36…側壁凹部

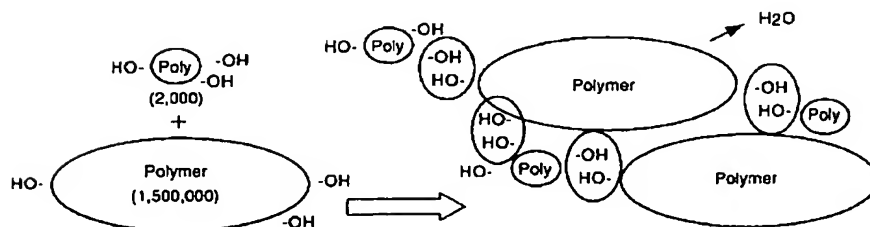
【図1】



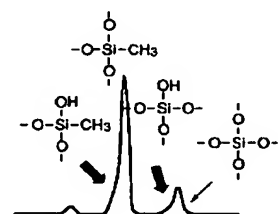
【図2】



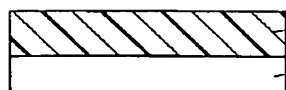
【図3】



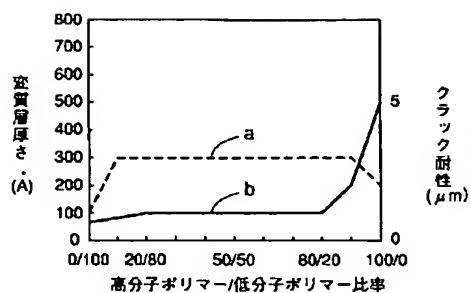
【図4】



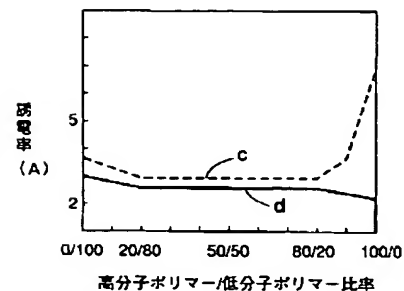
【図5】



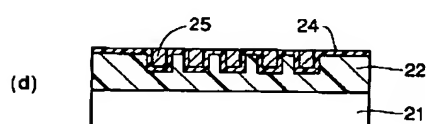
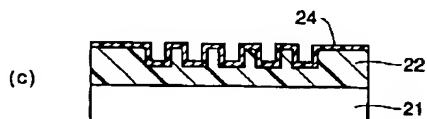
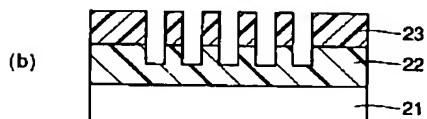
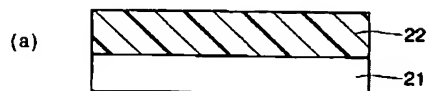
【図6】



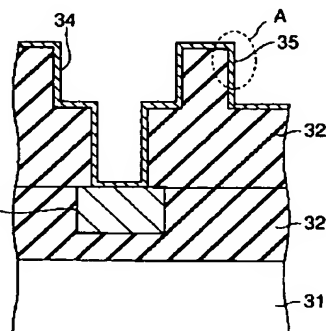
【図8】



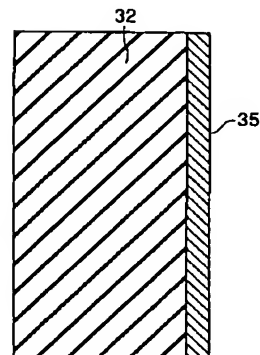
【図7】



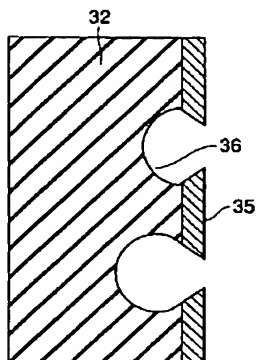
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 宮島 秀史
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 山田 展英
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 小島 章弘
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

F ターム (参考) 5F033 HH11 HH32 JJ01 JJ11 JJ32
KK11 MM01 MM02 MM12 MM13
NN06 NN07 PP15 PP27 PP28
QQ02 QQ09 QQ13 QQ48 QQ54
QQ74 RR23 SS22 XX02 XX25
XX34
5F058 AA02 AA10 AC03 AF04 AG01
AH02